10

Оптические свойства и кристаллическая структура $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ со структурой пирохлора

© Д.А. Кетова[1], М.Г. Кржижановская[2], А.А. Селютин[2], Н.А. Жук[1]

[1] Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: deika.160904@gmail.com

Поступила в редакцию 03.05.2025 г.
В окончательной редакции 09.06.2025 г.
Принята к публикации 24.10.2025 г.

Исследованы кристаллическая структура и оптические свойства твердых растворов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x \leq 0.7$) со структурой разупорядоченного пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$: установка 2). С ростом содержания магния параметр элементарной ячейки увеличивается от 10.45852(1) Å ($x(\mathrm{Mg}) = 0.3$) до 10.49991(1) ($x(\mathrm{Mg}) = 0.7$). Для обогащенных хромом образцов зеленой окраски характерно отражение в области зеленого 552−558 nm и красного □710 nm цвета. Ширина запрещенной зоны для прямых разрешенных электронных переходов изменяется в диапазоне 2.14−2.29 eV в зависимости от содержания ионов хрома(III). Допирование хромом снижает фотоактивность висмутсодержащего пирохлора.

Ключевые слова: хром, магний, пирохлор, структура, оптические свойства.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61944.7997-25

Введение

Синтетические пирохлоры вызывают пристальное внимание ученых в связи с проявлением практически полезных физико-химических свойств, таких как протонная проводимость, превосходные фотокаталитические и диэлектрические свойства [1,2]. Гибкость кристаллической структуры пирохлоров к замещениям катионов и вакансиям в анионной подрешетке позволяет значительно варьировать химический состав соединений и получать комбинации составов с разнообразными функциональными свойствами. В последнее время основные усилия исследователей сосредоточены на поиске новых представителей этого семейства соединений, среди которых выделяют высокоэнтропийные и многоэлементные пирохлоры, пирохлоры с бескислородной анионной подрешеткой или смешанного типа [3,4]. Оксидные пирохлоры $A_2B_2O_7$ состоят из взаимопроникающих катионных подрешеток B_2O_6 и A_2O' и образуются при сочетании двух- и пятивалентных ($A_2^{2+}B_2^{+5}O_7$) или трех- и четырехвалентных катионов ($A_2^{3+}B_2^{+4}O_7$) в подрешетках A и B [5]. Катионная подрешетка B_2O_6 образована соединенными по вершине угла октаэдрами $[BO_6]$. Подрешетка A_2O' имеет структуру антикристобалита, образованную тетраэдрами $[O'A_4]$. Относительно малые катионы (Ti^{4+}, Ta^{5+}) занимают катионные позиции B, а крупные ионы A (Pb^{2+}, Bi^{3+}) располагаются в восьмивершиннике, образованном атомми кислорода подрешеток A_2O' и B_2O_6 [5]. Известны смешанные висмутсодержащие пирохлоры, кристаллический каркас которых образован трех- и пятивалентными элементами и стабилизируется введением двух- или трехвалентных катионов M (M-Mg, 3d-элементы), соразмерных иону B. Такие варианты допирования приводят к формированию дефектной по катионам A структуре пирохлора, как это наблюдается для висмутсодержащих пирохлоров. Из-за потенциального влияния стереоактивной $6s^2$-пары ионов висмута подрешетка висмута остается частично вакантной. Это приводит к проявлению релаксационных свойств керамики, состоянию спинового стекла [6]. Большинство пирохлоров на основе танталата висмута характеризуются наноразмерной микроструктурой, формирующейся в ходе керамического метода синтеза, и перспективны в качестве фотокатализаторов. Хромсодержащие пирохлоры на основе танталата висмута изучены недостаточно широко [7,8]. Основное внимание ученых сосредоточено на подробном и качественном изучении особенностей кристаллической структуры соединений на примере пирохлора состава $Bi_{2-x}(CrTa)O_{7-y}$, исследовании зарядового состояния ионов хрома и диэлектрических свойств оксидной керамики. В настоящей работе определены геометрические параметры структуры $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$, микроструктура и оптические свойства пирохлора в зависимости от мольного соотношения $n(\mathrm{Mg})/n(\mathrm{Cr})$.

Экспериментальная часть

Образцы $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) синтезированы по стандартной керамической технологии из оксидов MgO, Bi_2O_3, Cr_2O_3, Ta_2O_5 [8]. Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450) исследовали микроструктуру и локальный элементный

состав образцов. Кристаллическая структура исследована методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV ($Co_{K\alpha}$, воздушная атмосфера, 40 kV/30 mA, геометрия Брэгга-Брентано), оснащенного позиционно-чувствительным детектором с пластиковыми сцинтилляционными полосками D/teX Ultra. Правильность 2θ при комнатной температуре проверялась перед каждым измерением с использованием кремния в качестве внешнего стандарта; изменение нулевого сдвига не превышало $\pm 0.02^\circ$ 2θ. Кристаллическая структура танталата висмута, легированного Cr, Mg, уточнена при 25 °C методом Ритвельда с использованием программного пакета Topas 5.0 [9]. Функция псевдо-Фойгта Томпсона-Кокса-Гастингса использована для описания профиля рефлексов. Для всех атомов применимы факторы рассеяния нейтральными атомами. Заселенность позиций определялась в соответствии со стехиометрией состава. Спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне 200–900 nm спектрофотометром UV-2550, Shimadzu, со спектральным шагом 1 nm. В качестве источника излучения использовали галогенные и дейтериевые лампы. Спектры получены для веществ в матрице сульфата бария. Спектр отражения от чистой матрицы сульфата бария вычтен из результирующего спектра. Для количественного описания спектров диффузного отражения применена основа теории Кубелки-Мунка. Значение ширины запрещенной зоны определяли положением края фундаментального поглощения согласно уравнению Тауца:

$$\left(h\nu F(r)\right)^{1/n} = A(h\nu - E_g),$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, h — постоянная Планка, ν — частота колебаний частоты электромагнитных волн, $F(r) = (1-r)^2/2r$ — функция Кубелки-Мунка. Значение показателя степени для прямых разрешенных переходов равно $n = 1/2$. Спектры диффузного отражения построены в координатах Тауца: $\left(h\nu F(r)\right)^2 = f(E,\ \mathrm{eV})$.

Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа образцы $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) однофазны (рис. 1). Анализ погасаний отражений показал, что симметрия кристаллической структуры является кубической ($Fd\bar{3}m$, PDF 00-060-0282), что соответствует структуре пирохлора. С ростом содержания магния в образцах параметр элементарной ячейки равномерно возрастает от 10.45852(1) Å ($x(\mathrm{Mg}) = 0.3$) до 10.49991(1) ($x(\mathrm{Mg}) = 0.7$). Ионный радиус катионов магния(II) больше, чем ионный радиус октаэдрически координированных катионов тантала(V) ($R(\mathrm{Mg}^{2+})_{\mathrm{cn6}} = 0.72$ Å, $R(\mathrm{Ta}^{5+})_{\mathrm{cn6}} = 0.64$ Å), но меньше, чем радиус восьмикоординированных ионов висмута(III) ($R(\mathrm{Bi}^{3+})_{\mathrm{cn8}} = 1.17$ Å, $R(\mathrm{Mg}^{2+})_{\mathrm{cn8}} = 0.89$ Å) [10].

В связи с этим увеличение постоянной ячейки обусловлено распределением больших по размеру ионов магния(II) в октаэдрические позиции тантала(V) и хрома(III), ионный радиус которых меньше, чем у ионов магния(II) ($R(\mathrm{Mg}^{2+})_{\mathrm{cn6}} = 0.72$ Å, $R(\mathrm{Cr}^{3+})_{\mathrm{cn6}} = 0.615$ Å). Степень окисления ионов хрома(III) в составе пирохлора определена методом NEXAFS спектроскопии в работе [8]. Рассчитанные параметры элементарной ячейки твердых растворов сопоставимы со значениями, приведенными в статьях [7,8] для хромсодержащих пирохлоров $Bi_{2-x}(CrTa)O_{7-y}$ ($a = 10.451$ Å), $Bi_{1.6}Cr_{0.8}Ta_{1.6}O_{7.6}$ ($a = 10.455$ Å) и $Bi_2CrNb_2O_{9+y}$ ($a = 10.459$ Å), учитывая, что радиусы ионов Ta(V) и Nb(V) равны ($(R(\mathrm{Nb(V)/Ta(V)})_{\mathrm{cn6}} = 0.064$ nm). По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии методом Ритвельда выполнено уточнение кристаллической структуры для составов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x = 0.3$ и 0.7). Наилучшее согласие между экспериментальной и расчетной дифрактограммами получено для модели неупорядоченной структуры (пр. гр. $Fd\bar{3}m$: установка 2), в которой высокосимметричные кристаллографические позиции катионов висмута(III) $16d$ расщеплены на 6 эквивалентных позиций $96g$, с заселённостью 1/6 от исходной [5]. Ионы тантала(V), магния(II) и хрома(III) разместились в одной системе кристаллографических позиций ($16b$) в отношении 67 % и 33 % соответственно. Ионы кислорода разупорядочены и находятся в двух кристаллографических позициях, одна из которых ($48f$) полностью занята, другая ($8a$) в дефиците и заполнена на 60 % ($x(\mathrm{Cr}) = 0.7$) и на 57 % ($x(\mathrm{Cr}) = 0.3$), что связано с гетеровалентным замещением октаэдрических позиций низкозарядными ионами магния(II) и хрома(III).

Стехиометрические формулы номинальных составов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ для $x = 0.7$ и 0.3 (или нормированные составы к 7 атомам кислорода — $Bi_{1.4}Mg_{0.21}Cr_{0.49}Ta_{1.4}O_{6.54}$ и $Bi_{1.4}Mg_{0.49}Cr_{0.21}Ta_{1.4}O_{6.40}$), определенные в результате уточнения структуры, соответствует составам с дефицитной подрешеткой катионов висмута — $Bi_{1.41}Cr_{0.44}Mg_{0.22}Ta_{1.33}O_{6.60}$ и $Bi_{1.44}Cr_{0.22}Mg_{0.44}Ta_{1.33}O_{6.57}$ соответственно (табл. 1). Экспериментальная, расчетная и разностная дифрактограммы для $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x = 0.7$ и 0.3) приведены на рис. 1, атомные и геометрические параметры представлены в табл. 2. Согласно результатам моделирования, атомы тантала, магния и хрома образуют мало искаженный октаэдр TaO_6 с длиной связи Ta-O не больше 1.99 Å, что меньше по сравнению с аналогичными Fe,Mg-допированными пирохлорами (1.9959 Å, $x = 0.5$) [11]. Это можно объяснить меньшим ионным радиусом Cr(III) по сравнению с радиусом ионов Fe(III) ($R(\mathrm{Fe}^{3+})_{\mathrm{cn6}} = 0.645$ Å, $\mathrm{R}(\mathrm{Cr}^{3+})_{\mathrm{cn6}} = 0.615$ Å). Обращает на себя внимание, что с уменьшением содержания хрома длины связи в октаэдре увеличиваются, что отлично согласуется с тенденцией изменения параметров ячейки твердых растворов. Индивидуальные межатомные расстояния в слабо упорядоченном полиэдре BiO_8 изменяются от 2.29 до 2.99 Å (табл. 2), размеры восьмивершин-

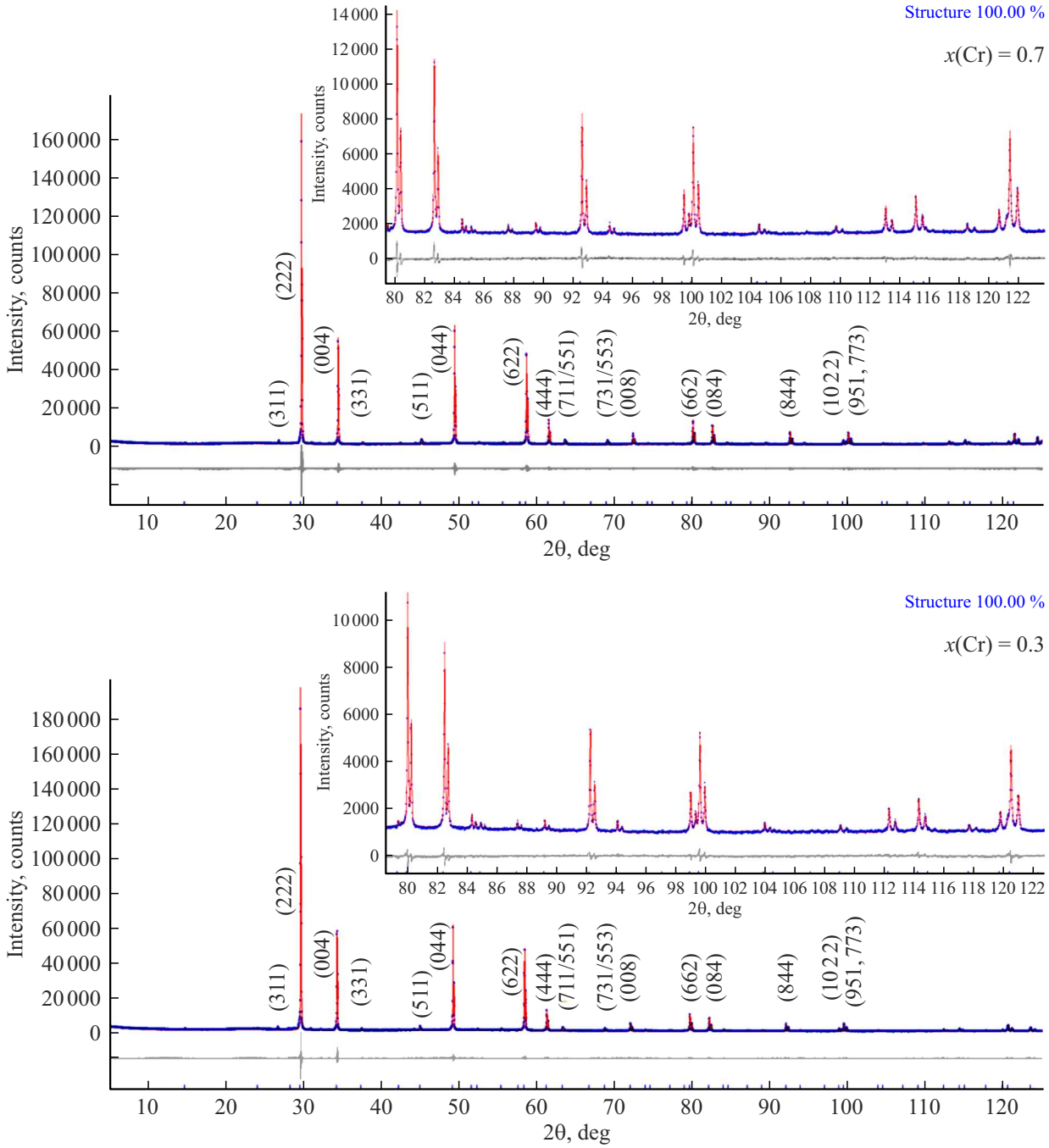

Рис. 1. Экспериментальная (синяя линия), расчетная (красная линия) и разностная (серая линия) рентгенограммы $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x = 0.3$ и 0.7).

ника слабо увеличиваются с ростом содержания магния в образцах.

Асимметрия полиэдра атомов висмута обусловлена влиянием стереоактивной $6s^2$-пары ионов висмута. Микроструктура образцов пористая, дендритоподобная, образована слабо агрегированными частицами продолговатой формы (рис. 2). На микрофотографии наблюдается локальное срастание зерен с образованием более крупных агрегатов. Не установлено достоверной зависимости размера кристаллитов от соотношения магния/хрома. Средний размер кристаллитов, определенный методом Шеррера для твердых растворов, составляет ~ 63 nm, между тем более крупные зерна с продольным размером $\sim 0.5\,\mu$m зафиксированы методом сканирующей электронной микроскопии.

Локальный количественный анализ методом ЭДС показал соответствие экспериментального состава образцов заданному, а элементное картирование об-

Таблица 1. Параметры атомов в $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ для $x = 0.7$ и 0.3

Атом	Кристаллографические позиции	x	y	z	Коэффициент заселенности	B_{iso}, Å^2
			$x(\mathrm{Cr}) = 0.7$			
Bi	96g	0	−0.02425(12)	0.02425(12)	0.1177(6)	1.70(7)
Ta	16b	0.5000	0.5000	0.5000	0.667	0.73(2)
Cr	16b	0.5000	0.5000	0.5000	0.22	0.73(2)
Mg	16b	0.5000	0.5000	0.5000	0.11	0.73(2)
O1	48f	0.1250	0.1250	0.4320(4)	1.00	1.69(15)
O2	8a	0.1250	0.1250	0.1250	0.60(3)	1.69(15)
			$x(\mathrm{Cr}) = 0.3$			
Bi	96g	0	−0.02471(15)	0.02471(15)	0.1197(7)	2.23(10)
Ta	16b	0.5000	0.5000	0.5000	0.667	1.18(3)
Cr	16b	0.5000	0.5000	0.5000	0.11	1.18(3)
Mg	16b	0.5000	0.5000	0.5000	0.22	1.18(3)
O1	48f	0.1250	0.1250	0.4323(5)	1.00	2.39(19)
O2	8a	0.1250	0.1250	0.1250	0.57(4)	2.39(19)

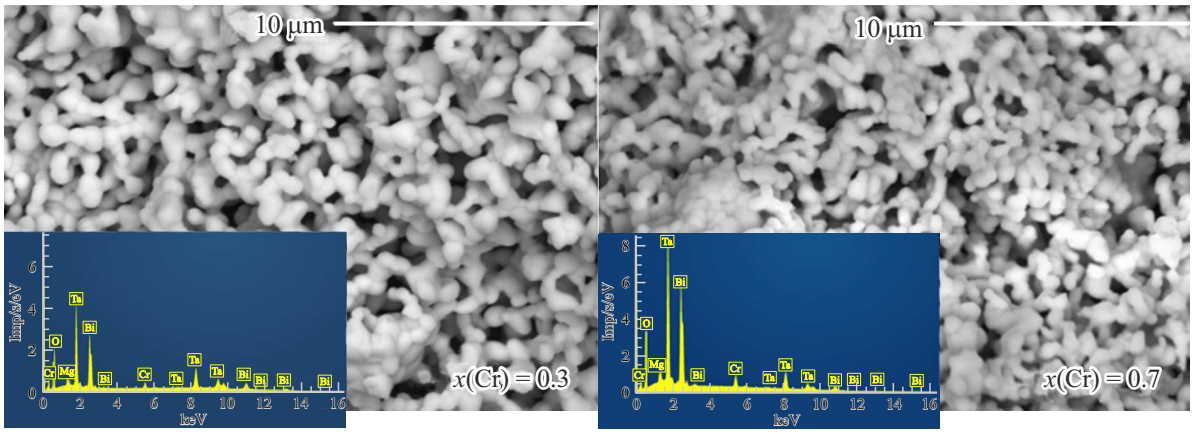

Рис. 2. Микрофотографии и ЭДС образцов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x = 0.7$ и 0.3) в режиме упруго отраженных электронов.

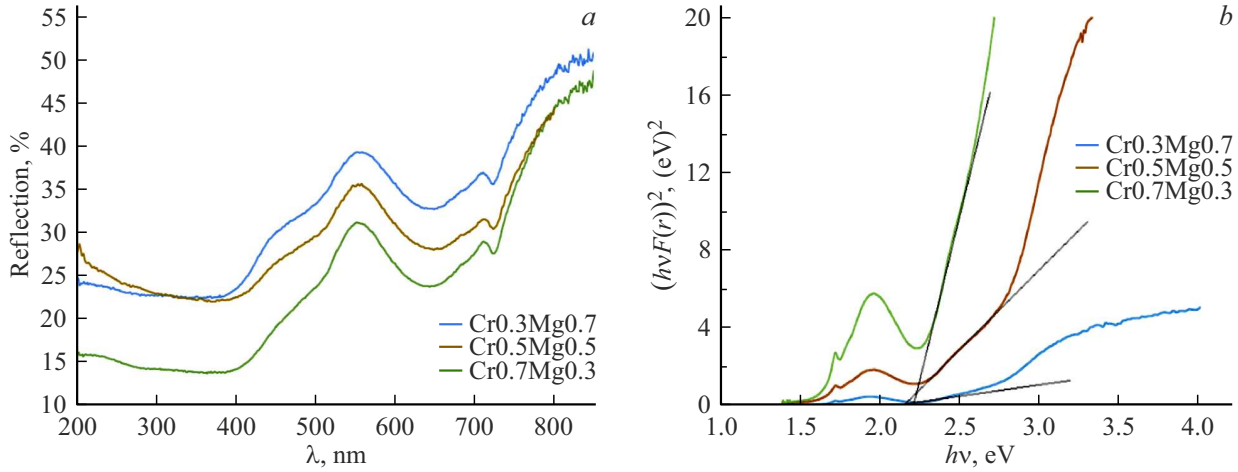

Рис. 3. Спектры диффузного отражения (a) и кривые Тауца (b) для образцов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$.

Таблица 2. Структурные параметры и факторы согласия, полученные для твердых растворов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x = 0.7$ и 0.3) в результате уточнения методом Ритвельда

Индекс x(Cr)	0.7	0.3
a (Å)	10.45852(3)	10.49991(5)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 90, 90
V (Å^3)	1143.959(11)	1157.595(18)
D_{calc} (q/cm^3)	7.785(18)	7.68(2)
R_B (%)	0.60	0.68
R_{wp} (%)	4.10	4.73
R_p (%)	3.05	3.49
R_{exp} (%)	2.19	2.29
GOF	1.87	2.07
Длины связи (Å)		
Bi1−O1×2	2.293(2)	2.3027(3)
−O1×2	2.354(4)	2.360(4)
−O1×2	2.678(3)	2.692(4)
−O2×2	2.966(4)	2.987(4)
⟨Bi1$_{VIII}$−O⟩	2.57	2.58
Ta1−O1×6	1.9808(16)	1.9874
⟨Ta1$_{VI}$−O⟩	1.98	1.99

разцов свидетельствует о равномерном распределении атомов Cr/Mg по поверхности образцов. Спектры диффузного отражения образцов твердых растворов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$ ($x \leq 0.7$) представлены на рис. 3.

Ширину запрещенной зоны (E_g) хромсодержащих пирохлоров для прямых разрешенных электронных переходов оценивали по данным спектра диффузного отражения (рис. 3) для образцов с различным содержанием хрома $x = 0.3, 0.5$ и 0.7. Как показывает рис. 3, для образцов характерно значительное отражение в области зеленого (552−558 nm) цвета. Отражение в области зеленого диапазона видимого цвета соответствует окраске образцов изумрудно-зеленого цвета. Слабый рефлекс наблюдается в диапазоне красного (□710 nm) цвета. Предполагаем, что отражение при 710 nm может быть связано с присутствием небольшого количества ионов хрома(VI). Из соображений электронного баланса системе выгодно иметь ионы Cr(VI) по сравнению с Cr(III), в этом случае снижается напряженность структуры пирохлора, обусловленная кислородными вакансиями вследствие гетеровалентного замещения ионов Ta(V) ионами хрома. Спектры поглощения хромовых пирохлоров содержат несколько особенностей. Поглощение ниже 400 nm может быть обусловлено межзонными переходами. Как показано [12,13], плечо на длине волны 450−520 nm связано с $d-d$-электронным переходом $4A_2 \rightarrow 4T_1$, характерным для ионов Cr(III). Широкое поглощение при 600−700 nm с максимумом при 650 nm связано с переходом $4A_2 \rightarrow 4T_2$ и наблюдается также для растворов солей Cr(III) и отвечает ионам хрома(III) в октаэдрических позициях. Как показали расчеты, ширина запрещенной зоны для прямых разрешенных переходов в образцах $x(\mathrm{Cr}) = 0.3, 0.5$ и 0.7 составляет 2.14, 2.22 и 2.29 eV (рис. 3), что соответствует поглощению в интервале длин волн 545−583 nm. При этом с ростом содержания хрома в образцах ширина запрещенной зоны увеличивается и растет энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости. Можно констатировать, что допирование хромом снижает фотоактивность висмутсодержащего пирохлора. Между тем ширина запрещенной зоны исследованной керамики близка энергии солнечного излучения, достигающего поверхности нашей планеты и имеющего максимальную интенсивность (2.1−2.5 eV). Это обусловливает перспективу использования данных материалов в качестве светопоглощающих элементов для солнечных батарей.

Выводы

В работе рассмотрены особенности кристаллической структуры и оптические свойства твердых растворов $Bi_2Mg_{1-x}Cr_xTa_2O_{9+\Delta}$. Для образцов характерно значительное отражение в области зеленого цвета. С ростом содержания хрома в образцах ширина запрещенной зоны увеличивается от 2.14 ($x(\mathrm{Cr}) = 0.3$) до 2.29 eV ($x(\mathrm{Cr}) = 0.7$) и растет энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости.

Благодарность

Исследование структуры выполнено в Ресурсном центре дифракционных методов исследований Научного парка СПбГУ в рамках проекта 125021702335-5. Спектры диффузного отражения образцов получены с использованием оборудования Ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Методы анализа состава вещества“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, V. (Ravi) Subramanian. J. Phys. Chem. C, **114**, 10598–10605 (2010). DOI: 10.1021/jp906252r

[2] G. Giampaoli, T. Siritanon, B. Day, J. Li, M.A. Subramanian. Prog. Solid State Chem., **50**, 16–23 (2018). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.06.001

[3] Z. Teng, L. Zhu, Y. Tan, S. Zeng, Y. Xia, Y. Wang, H. Zhang. J. Eur. Ceram. Soc., **40**, 1639–1643 (2020). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.008

[4] D. Reig-i-Plessis, A.M. Hallas. Phys. Rev. Materials, **5**, 030301 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.030301

[5] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. Prog. Solid State Chem., **15**, 55–143 (1983). DOI: 10.1016/0079-6786(83)90001-8

[6] J.E. Greedan. J. Alloys. Comp., **408−412**, 444–455 (2006). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.12.084

[7] T. Kamiyama, K. Oikawa, A. Hoshikawa, B.J. Kennedy, Y. Kubota, K. Kato. Mater. Res. Bull., **39**, 553–560 (2004). DOI: 10.1016/j.materresbull.2003.12.017
[8] N.A. Zhuk, N.A. Sekushin, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Koroleva, A.A. Reveguk, S.V. Nekipelov, D.V. Sivkov, V.P. Lutoev, B.A. Makeev, V.V. Kharton, A.M. Lebedev, R.G. Chumakov, K.D. Koksharova, A.D. Shpynova. Mater. Res. Bull., **158**, 112067 (2023). DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.112067
[9] Topas 5.0. General profile and structure analysis software for powder diffraction data (Bruker AXS, Karlsruhe, 2014).
[10] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A, **32**, 751–767 (1976). DOI: 10.1107/s0567739476001551
[11] N.A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Koroleva, V.G. Semenov, A.A. Selyutin, A.M. Lebedev, S.V. Nekipelov, D.V. Sivkov, V.V. Kharton, V.P. Lutoev et al. Inorganics, **11** (1), 8 (2023). DOI: 10.3390/inorganics11010008
[12] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J.-M. Herrmann. Langmuir, **10**, 643–652 (1994). DOI: 10.1021/LA00015A010
[13] R.S. Pavlov, V.B. Marza, J.B. Carda. J. Mater. Chem., **12**, 2825–2832 (2002). DOI: 10.1039/b201802k